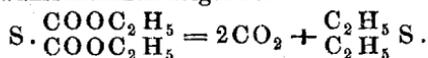


Der Dicarbothionsäure-Aethyläther wird aus der alkoholischen Lösung abgeschieden, indem man Wasser hinzufügt, ohne von dem ausgeschiedenen Kochsalz abzugiefsen. Er bildet ein farbloses Oel von charakteristischem, nicht sehr starkem Geruche, das bei ungefähr 180° siedet; ein geringer Theil scheint jedoch bei der Destillation Zersetzung zu erleiden, es hinterbleibt ein unbedeutender kohligler Rückstand und das Destillat riecht schwach nach Schwefeläthyl.

Salze der neuen Säure konnte ich nicht darstellen; mit Barytwasser und alkoholischer Kalilösung liefert der Aether Barium- und Kaliumcarbonat, während die Flüssigkeit den durchdringenden Knoblauchgeruch des Schwefeläthyls annimmt; demnach ist die Zersetzung durch Alkalien wahrscheinlich folgende:



Ich bin mit der näheren Untersuchung des Aethers, sowie mit Versuchen beschäftigt, welche die Darstellung der Polycarbonsäuren anderer Elemente, namentlich der Dicarbonsäure des Sauerstoffs und der Tricarbonsäure des Stickstoffs zum Ziele haben.

102. Aug. Horstmann: Ueber veränderliche Dampfdichten.

Aus Spannkraftbestimmungen zog ich vor Kurzem*) den Schluss, dass die Dampfdichte des Salmiaks mit abnehmender Temperatur und vermindertem Druck wächst. Ich habe inzwischen Versuche angestellt, welche diese Folgerung zu bestätigen scheinen. Die Dichte des Salmiaks ist bei 300° unter einem Druck von 40–60^{mm} gröfser als bei 360° unter gewöhnlichem Druck. Meine Resultate sind jedoch, wie bei der Schwierigkeit solcher Versuche begreiflich, ziemlich schwankend, so dass ich sie nicht zu weiteren Schlüssen benützt haben würde, wenn nicht Wurtz**) für das Phosphorchlorid dasselbe Verhalten mit Bestimmtheit nachgewiesen hätte. Die Dichtigkeit dieses Körpers erreicht unter geringem Partialdruck bei niedrigen Temperaturen genommen fast den Werth, welcher von der Molekularformel PCl_5 gefordert wird.

Die nachfolgenden Bemerkungen beziehen sich vorzüglich auf das Phosphorchlorid. Ich halte sie für den Salmiak nur aufrecht, soweit es die Analogie fordert.

Das Phosphorchlorid zerfällt bei dem Verdampfen, wie alle Verbindungen vom Typus des Salmiaks. Seine Dampfdichte ist gegen $300^{\circ} = 109,7$ (diejenige des Wasserstoffs = 2 gesetzt), wie sie einem

*) Diese Berichte Jahrg. II. 137.

**) Ibid. 162.

Gemisch von PCl_3 und Cl_2 zukommt. Die schon von Cahours beobachtete Zunahme der Dichte bei niedrigen Temperaturen erklärt sich in einfachster Weise durch die Annahme, daß ein wachsender Theil der PCl_5 Molecule unzersetzt bleibt. Diese Ansicht jedoch, nach welcher man es mit einem Dampf im Dissociationszustand zu thun hat, wird von denjenigen Chemikern nicht getheilt, welche den Elementen der Stickstoffgruppe eine unveränderliche Dreiwertigkeit zuschreiben und das Phosphorchlorid als sog. moleculare Verbindung auffassen. Es gilt als vorzüglichstes Kennzeichen für die moleculare Bindung, daß sie bei dem Uebergang in den Gaszustand aufgehoben wird. Die Existenz gasförmiger Molecule von der Formel PCl_5 wäre somit ein Beweis für die Fünfwertigkeit des Phosphoratomes. Zur Erklärung der veränderlichen Dampfdichte erinnert man sich deshalb, daß die Dämpfe erst in einiger Entfernung über dem Siedepunkt sich wie vollkommene Gase verhalten. Man schreibt dem Gemisch von Phosphorchlorür und Chlor eine Eigenschaft in auffallend hohem Mafse zu, welche man, wenn auch mit Ausnahme der Essigsäure und weniger ähnlicher Körper, in viel geringerem Grade bei den meisten flüchtigen Substanzen beobachtet hat.

Es wäre leicht zu entscheiden, ob der Dampf des Phosphorchlorid sich im Dissociationszustand befindet oder ein unvollkommenes Gas ist, wenn man den vollständigen Verlauf der Curve, welche die Veränderlichkeit der Dichte darstellt, bestimmen könnte. Es müßte diese Curve im ersten Falle eine z förmige Gestalt besitzen, wie bei dem Bromwasserstoff Amylen, und sich zwei geraden Linien nähern, welche den Dichten $\text{PCl}_5 = 219,5$ für niedere und $\frac{\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2}{2} = 109,7$ für hohe

Temperaturen entsprechen. Für ein unvollkommenes Gas fällt die Grenze für niedrige Temperaturen weg, die Dichte kann unter Umständen stetig wachsen bis zur vollständigen Verflüssigung.

Wie ich gezeigt habe*), schliessen sich die vorhandenen Daten für Phosphorchlorid einer Curve an, wie sie für einen Dampf im Dissociationszustand gefordert wird, sie sind jedoch nicht vollständig genug, um beweisend zu sein. Aus dem Verhalten des Dampfes gegen Druck läßt sich aber ein weiteres Argument dafür herleiten, daß man es nicht mit einem unvollkommenen Gase zu thun hat.

In allen Fällen, wo die Veränderlichkeit der Dampfdichte mit Sicherheit auf einen unvollkommenen Gaszustand zurückgeführt werden kann, wird das abnorme Verhalten vermindert und zum Verschwinden gebracht durch Ermäßigung des (absoluten oder Partial-) Druckes selbst, wenn gleichzeitig die Temperatur soweit erniedrigt wird, als es die Dampfspannung zuläßt.

*) Diese Berichte Jahrgang I. 218.

Es stützt sich diese Behauptung auf die Versuche von Regnault*) und von Playfair und Wanklyn**) über die Dichte von Dämpfen, die mit permanenten Gasen gemischt sind, und von Herwig***) über das Verhalten der Dämpfe unter vermindertem absolutem Druck. Herwig fand eine Abnahme der Dichte mit dem Druck selbst für gesättigte Dämpfe, für Dämpfe also, welche bei bestimmtem Druck die möglichst niedrige Temperatur besitzen, und sich folglich unter den ungünstigsten Umständen befinden, da im Allgemeinen die abnormen Dichten mit sinkender Temperatur zunehmen. Es ist diese Erfahrung im Einklang damit, daß die Dichte gesättigter Dämpfe, wie sie aus der Verdampfung der Wärme und der Dampfspannung sich berechnen läßt, ebenfalls mit Druck und Temperatur abnimmt, bei allen Substanzen, für welche Regnault's Beobachtungen die nöthigen Zahlenwerthe geliefert haben.

Dazu kommen noch die bekannten Versuche von Cagniard de la Tour und Andern, welche zeigen, daß durch verstärkten Druck, trotz jeder Temperaturerhöhung, die abnorme Dichte der Dämpfe fast beliebig gesteigert werden kann.

Im Ganzen erstrecken sich die Beobachtungen, welche für meine erste These sprechen, über Dämpfe von Wasser, Alcohol, Aether, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chloroform.

Die Dissociation eines Dampfes wird, wie alle unzweideutigen Versuche beweisen, durch Temperaturerniedrigung verringert, und aufgehoben, selbst wenn der Gaszustand bei der niedrigeren Temperatur durch bedeutende Druckermäßigung herbeigeführt werden muß. Es wird dieser Satz von vielen Chemikern für selbstverständlich gehalten, und er bestätigt sich durch tägliche Erfahrung, wenn durch Destillation mit Wasserdampf, im Kohlensäurestrom oder im luftverdünnten Raume eine Zersetzung verhütet wird. Man muß sich vorstellen, daß in solchen Fällen die in Folge der Druckverminderung sinkende Siedetemperatur die Zersetzungstemperatur überholt.

Mit abnehmender Dissociation muß die Dampfdichte wachsen. Leicht zersetzbare Körper zeigen manchmal mit Luft gemischt bei genügend niedriger Temperatur normale Dichte, wie z. B. NO_3H .

Bei der Untersalpetersäure läßt sich die Zersetzung nicht vollständig verhüten, gleichwohl vermindert sie sich, wie die wachsende Dichte zeigt, mit Abnahme der Temperatur unter geringerem Druck. †)

Der Dampf des Phosphorchlorid verhält sich wie die Untersalpeter-

*) Mémoires de l'Acad. XXVI, 701.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 101; CXXII, 245.

***) Sitzungsberichte der niederrheinischen naturhistorischen Gesellschaft in Bonn. 1868. S. 72 u. 88.

†) Zeuner, Mech. Wärmetheorie, S. 289.

säure. Er ist nicht ein unvollkommenes Gas, sondern ein Dampf im Dissociationszustand, denn seine Dichte nimmt zu mit abnehmender Temperatur und gleichzeitig vermindertem Druck. Das Zerfallen scheint jedoch nicht vollständig verhindert werden zu können.

Es steht freilich dieser meiner Beweisführung der Essigsäuredampf im Wege, dessen Dichte ebenfalls unter den mehrfach genannten Umständen zunimmt.*) Ich stelle diese Thatsache vorläufig zu den unerklärten Ausnahmen, da die Annahme (von Playfair und Wanklyn) eines polymeren Essigsäure-Molecöls, welches mit steigender Temperatur zerfällt, nicht genügend gerechtfertigt erscheint.

103. H. Wichelhaus: Zur Kenntnifs der molecularen Verbindungen.

Die interessanten Versuche von Wurtz über die Dampfdichte des sogenannten fünffach Chlorphosphors, bei denen Zahlen gefunden wurden, welche sich der „normalen“ Dichte ($\text{PCl}_5 = 2 \text{ vol.}$) nähern,**) haben mich veranlaßt, mich von Neuem mit diesem Körper zu beschäftigen.

Es erscheint mir nicht schwierig, diese Versuche mit der Auffassung, nach welcher die Verbindung des Phosphorchlorids PCl_3 mit 1 Mol. Chlor eine blos moleculare ist, in Einklang zu bringen, wohl aber nothwendig, diese vielfach ventilirte Frage von einem anderen Gesichtspunkte aus in Erwägung zu ziehen und experimentell zu prüfen.

Da nun Horstmann***) aus den Wurtz'schen Beobachtungen den sichern Schluß ziehen zu dürfen glaubt, daß es dampfförmige Molecüle PCl_5 gebe, mithin das Atom des Phosphors fünfwerthig sei, so halte ich es für geboten, meine entgegenstehende Ansicht vorläufig darzulegen, indem ich mir die experimentelle Prüfung derselben vorbehalte.

Die bei der Ueberführung molecularer Verbindungen in Dämpfe auftretenden Erscheinungen liegen auf einem Gebiete, welches bisher kaum betreten worden ist. Es ist zum richtigen Verständnifs derselben nothwendig, zu wissen, wie sich Dämpfe gegen feste oder flüssige Körper verhalten; vor Allem ist die Frage zu entscheiden, ob es wahre Auflösungen fester Körper in Dämpfen giebt.

Ein Beispiel wird dies klarer machen.

Wir destilliren Substanzen, deren Siedepunkte mehrere hundert Grade hoch liegen, ja die für sich allein nicht verflüchtigt werden können, mit Wasserdämpfen, und es läßt sich a priori nicht bestimmen, welches

*) Playfair u. Wanklyn. l. c.

***) Diese Ber. Jahrg. II., S. 162.

****) Siehe die vorhergehende Abhandlung.